

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:
Kazuaki EJIRI

Application No.: 10/749,599

Filed: December 31, 2003

For: **CHEMICAL MECHANICAL POLISHING
METHOD, AND WASHING/RINSING
METHOD ASSOCIATED THEREWITH**



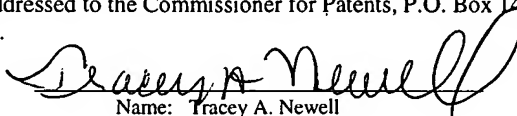
Art Unit: To be assigned

Examiner: To be assigned

Docket No.: IGM-02001

Certificate of Mailing

I hereby certify that the foregoing documents are being deposited with the United States Postal Service as first class mail, in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA, 22313-1450 on January 22, 2004.


Name: Tracey A. Newell

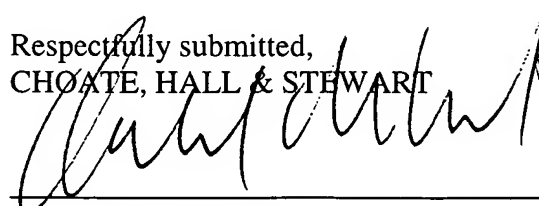
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Attached hereto is Japanese Application No. 2003-403101, filed December 2, 2003, a priority document for the above-referenced application. Should there be any questions after reviewing this submission, the Examiner is invited to contact the undersigned at 617-248-4038.

Respectfully submitted,
CHOATE, HALL & STEWART



Donald W. Muirhead

January 22, 2004
Date

Reg. No. 33,978
Patent Group
Choate, Hall & Stewart
Exchange Place
53, State Street
Boston, MA 02109-2804

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 日
Date of Application:

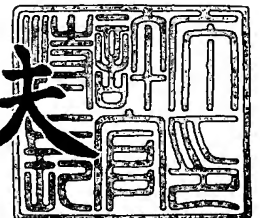
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 3 1 0 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 3 1 0 1]

出 願 人 N E C エレクトロニクス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 6 4 8 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 74120148
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/304
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地 NECエレクトロニクス株式会社内
 【氏名】 江尻 一昭
【特許出願人】
 【識別番号】 302062931
 【氏名又は名称】 NECエレクトロニクス株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100109313
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 机 昌彦
 【電話番号】 03-3454-1111
【選任した代理人】
 【識別番号】 100085268
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河合 信明
 【電話番号】 03-3454-1111
【選任した代理人】
 【識別番号】 100111637
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 谷澤 靖久
 【電話番号】 03-3454-1111
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 24717
 【出願日】 平成15年 1月31日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 191928
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0215753

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基板上に設けられるメチル基を含む絶縁膜を、水酸基を含む研磨液を用いて研磨する化学機械的研磨方法。

【請求項 2】

メチル基を含む絶縁膜は誘電率が 3.0 以下の低誘電率膜であり、前記低誘電率膜はメチルシルセスキオキサン膜又は SiCOH 膜である請求項 1 記載の化学機械的研磨方法。

【請求項 3】

前記研磨液は、 pH 3～6 の酸性である請求項 1 又は 2 記載の化学機械的研磨方法。

【請求項 4】

前記研磨液は、1 種類以上のアルミ酸化物であるアルミ化合物を含有する請求項 1, 2 又は 3 記載の化学機械的研磨方法。

【請求項 5】

基板上に設けられるメチル基を含む絶縁膜を水酸基を含む研磨液を用いて研磨し、前記基板に前記研磨液を付着させたまま前記基板を洗浄する化学機械的研磨方法。

【請求項 6】

前記洗浄は、前記基板を蔦酸又は希釈フッ酸に浸し、次に前記基板を純水に浸すことにより行われる請求項 5 記載の化学機械的研磨方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】化学機械的研磨方法

【技術分野】

【0001】

本発明は化学機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing；CMP）方法に関する。より具体的には半導体素子が形成されたウェハ表面を研磨して平坦化する方法に関し、また、研磨後にウェハを洗浄する方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の多層配線を形成するにはまず、半導体基板上の絶縁膜上に互いに隣接する複数本の配線を下層配線として形成する。次に、下層配線を覆って酸化膜からなる層間絶縁膜を形成し、更にこの層間絶縁膜上に複数本の配線を上層配線として形成する。この場合、下層配線の段差によりその上層の層間絶縁膜にも凹凸が形成される。そのままこの層間絶縁膜上に上層配線を形成しようとすると、段差が大きい箇所に配置される配線が所望の形状に形成されない、配線そのものが形成されない不具合が生じる可能性がある。そこで一般的に、層間絶縁膜を研磨して平坦化した上で上層配線を形成している。

【0003】

図1に、層間絶縁膜の平坦化に用いられる通常のCMP研磨装置の概略側面図を示す。研磨用テーブル11上に研磨パッド12が貼り付けられている。また、キャリア13はウェハ16を真空吸着などで固定するウェハ保持用パッド14を有している。ノズル15は研磨液を流すものである。ウェハ16の研磨は次のように行なう。すなわち、研磨用テーブル11を回転させながら、ノズル15から研磨液を研磨パッド12のなるべく中央部分上に定量で流し、ウェハ16を保持しているキャリア13を回転させながら研磨パッド12に押し付ける。研磨液には、例えば主成分がヒュームドシリカという研磨材を水の中を含めたものを用いる。この研磨液には、一般的に研磨材以外の添加剤は含まれていない。この研磨液のpHは中性、又は弱アルカリ性である。

【0004】

次に図2に研磨処理後のウェハを薬液で洗浄する装置の、図3に研磨処理後のウェハを純水でリンスする装置の斜視図を示す。図2において、ウェハ16の表裏両面に各ノズル22よりそれぞれ薬液を吹きかけ、円柱（ロール）状のブラシ21の中心軸を中心に各ブラシを互いに反対方向に回転させる。次に、図1の研磨装置による研磨後のウェハ16を2つのブラシ21により挟み、ウェハ16を回転させることにより、ウェハ表裏面に付着した異物を除去する構造となっている。洗浄処理のための薬液には、蔞酸（ $C_2H_2O_4$ ）又は濃度0.5%程度の希釈フッ酸（DHF）を用いる。いずれの薬液も低濃度で構わない。このような薬液を用いることで、ウェハ上に残留する金属を錯体化させ、残留金属のウェハへの付着力を弱めることができる。一般的に上述した酸化膜のCMP後の洗浄にはDHFを用い、絶縁膜に形成した溝内に埋め込む銅（Cu）やタングステン（W）のCMP後の洗浄には蔞酸を用いている。次に、図3の洗浄用テーブル31にウェハ16を移すと共に真空吸着により固定し、ノズル32から純水をウェハ16上に流しながらテーブルを回転させて、ウェハ16上の薬液を残った異物と共に洗い流す。最後に純水を止め、テーブルを高速回転させることでウェハ16上の水を振り切って洗浄処理を完了する。

【0005】

【特許文献1】USP6423630

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

半導体素子の高集積化が進むにしたがって配線相互間の間隔が狭くなるが、配線間の絶縁物としては依然として酸化膜が使用される。これにより、配線間に付く浮遊容量が大きくなる。そして、この大きな浮遊容量によって配線を伝搬する信号の伝搬遅延が増加し、

集積回路を設計する上で問題となる。

【0007】

この伝搬遅延を減らすために、配線間の絶縁物として酸化膜よりも誘電率の低い絶縁膜が用いられる。この低誘電率の絶縁膜又は層間膜（以降、いずれもLow-k膜と呼称する）を用いると、配線間に形成される浮遊容量を従来の酸化膜を用いた場合よりも小さくすることができる。配線層間の絶縁膜としてLow-k膜を用いた層間絶縁膜をCMPにより研磨する際に、酸化膜を研磨する際のスラリーをそのまま流用することが、USP 6423630のカラム6の13行目～29行目に記載されている。なお、この文献の“an oxide slurry”という記載は酸化膜を研磨する際のスラリーという技術用語である。

【0008】

第1の問題点は、酸化膜をCMPする際に従来用いている研磨液では、Low-k膜を研磨する際に十分な研磨速度を得られないことである。プラズマ成膜シリコン酸化膜（P-SiO₂膜）とLow-k膜とをそれぞれ研磨する実験を行い、図4にその結果を示す。この図から分かるように、P-SiO₂膜の場合は約300nm/minの研磨速度であり、Low-k膜であるSiCOH膜の研磨速度は約10nm/minであった。Low-k膜を従来の研磨液で研磨すると研磨時間がかかり過ぎ、製造コストが増大してしまう。なお試料は、8インチのシリコンウェハ上に厚さ400nmのCVD形成したSiCOH膜（k=2.9）を成膜したものである。また、図1の装置によりキャリアがウェハを研磨パッドに押し付ける荷重を3～5psi（低荷重）とし、キャリアと研磨用テーブルとを同じ回転方向かつ両回転数をそれぞれ28～36rpm（低速回転数）として研磨した。図4におけるP-SiO₂膜とLow-k膜の研磨条件は、同一とした。更に、Low-k膜に対しては荷重を増やして、8psiという高研磨圧でも研磨したが低荷重の場合と大差ない結果となっている。

【0009】

第2の問題点は、研磨後にウェハを洗浄しても研磨かす、研磨材、及びその他の異物が除去されず、洗浄後のウェハ上に残留してしまうことである。研磨前と研磨後にウェハを洗浄し、研磨前の段階から研磨後の段階で増加したウェハ上の異物の数をカウントした結果を図5に示す。この図より分かるように、P-SiO₂膜に対してLow-k膜においては、異物増加数が格段に多い。このように異物が残留したまま製造を続けると製造欠陥を招きやすく、歩留まりを落とし、製造原価を上げてしまう。なお、研磨後の洗浄は薬液洗浄と純水リンスである。異物数は、異物検査装置により0.2μm以上の異物を異物の直径毎に段階的に測定したものである。

【0010】

本発明の目的はLow-k膜の研磨速度を向上することである。更にLow-k膜を研磨後に洗浄した後の残留異物の数を、酸化膜を研磨後に洗浄した後の残留異物の数と同等以下にすることである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、

(1) 本発明に係わる化学機械的研磨方法は、基板上に設けられるメチル基を含む絶縁膜を、水酸基を含む研磨液を用いて研磨することを特徴とする。

(2) (1)に記載した化学機械的研磨方法において、前記メチル基を含む絶縁膜は誘電率が3.0以下の低誘電率膜であり、前記低誘電率膜はメチルシルセスキオキサン膜又はSiCOH膜であることを特徴とする。

(3) (1), (2)に記載した化学機械的研磨方法において、前記研磨液は、pH3～6の酸性であることを特徴とする。

(4) (1), (2), (3)に記載した化学機械的研磨方法において、前記研磨液は、1種類以上のアルミ酸化物であるアルミ化合物を含有することを特徴とする。

(5) 本発明に係わる化学機械的研磨方法は、基板上に設けられるメチル基を含む絶縁膜を水酸基を含む研磨液を用いて研磨し、前記基板に前記研磨液を付着させたまま前記基板

を洗浄することを特徴とする。

(6) (5)に記載した化学機械的研磨方法において、前記洗浄は、前記基板を酢酸又は希釈フッ酸に浸し、次に前記基板を純水に浸すことにより行われることを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

以上説明したように本発明の研磨方法によれば、Low-k膜を変質させることなく研磨速度を大幅に向上でき、製造コストが下がり、Low-k膜の研磨処理をはじめて実用化できる。

【0013】

さらに本発明の研磨方法によれば、研磨に用いる研磨液をLow-k膜表面に付けたまま乾燥させずに洗浄するので、Low-k膜上の残留異物の数を、酸化膜を研磨して洗浄した場合の酸化膜上の残留異物の数と同等以下に抑えることができる。

【0014】

以上のように本発明の研磨方法は、Low-k膜の平坦化処理が半導体装置の歩留まりに及ぼす悪影響を取り除き、製造コストを下げることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

(実施例1)

本発明で用いる研磨装置と洗浄装置は、従来の技術で図1、2と3を用いて説明したものと同一装置を用いる。

【0016】

Low-k膜には例えば、メチル・シルセス・キオキサン膜（以降、MSQ膜と呼称する）とSiCOH膜がある。酸化膜をCMP研磨する際の研磨液ではLow-k膜が研磨され難いのは、これらのLow-k膜の成分中にメチル基（CH₃）があり、このために膜表面が疎水性になっているためである。従って、組成の大部分を水が占める従来の研磨液は、Low-k膜表面ではじかれてしまう。そのために、酸化膜をCMPするのに用いる研磨液はLow-k膜表面ではじかれ、研磨液中に含まれている研磨材の大部分が膜表面に接することなく流されてしまうものと考えられる。従って、酸化膜研磨用の従来の研磨液はLow-k膜の研磨速度を大幅に低下させ、通常の製造ラインでは使用できない。

【0017】

そこで本発明においては、コロイダルシリカ砥粒を主成分とした研磨液に、更に1種類以上のアルミの酸化物であるアルミ化合物を添加剤として加えた。これによってLow-k膜表面のメチル基に、研磨中、必ず研磨液中のアルミ化合物のOH基を付着させ続けながら研磨することができる。このようにメチル基にOH基が付着したLow-k膜表面は疎水性から親水性へ変化する。そして、Low-k膜表面で研磨液がはじかれることなく、研磨液中に含まれている研磨材の大部分が膜表面に接するようになり、研磨速度を大幅に向上させることができる。

【0018】

本発明においては、研磨液には酸化物であるアルミ化合物を0.001～2wt%の範囲で添加した。しかし、単に酸化物を研磨液に加えただけでは問題が発生する。つまり、研磨液がアルカリ性だとLow-k膜を分解してしまう恐れがある。分解されたLow-k膜は、組成が分離してもはや本来の絶縁膜として機能しなくなる恐れがある。そこで本発明においては、上記添加剤を加えた状態で研磨液をpH3～6の範囲内の酸性に保つこととした。なお、研磨材としてのコロイダルシリカは、研磨液中に20wt%の割合で含ませるようにした。また、酸化物としてアルミ化合物の代わりにKOHを加えても研磨速度を上げられる。更に実用上は、研磨液をpH3.4～4.4の範囲とすることがLow-k膜の膜質の安定性の観点から、より望ましい。研磨材としてコロイダルシリカに代えて、従来と同じヒュームドシリカを用いることも可能である。

【0019】

この研磨液により、試料には8インチのシリコンウェハ上に厚さ400nmのCVD形

成したSiCOH膜 ($k=2.9$) を成膜したものを使用し、図1の装置により荷重3～5psi、回転数28～36rpmの条件（従来と同じ条件）で研磨した。研磨液は、研磨中においてウェハ上に150ml/minの研磨レートで流し続けた。この研磨結果を図4に示す。従来の研磨液でLow-k膜であるSiCOH膜を研磨すると約10nm/minの研磨レートしか得られなかった。これに対して、本発明の研磨液を用いると約120nm/minの研磨レートが得られ、実用に耐えうる結果であった。なお、Low-k膜はP-SiO₂膜と比べてもろいので、ウェハ表面にスクラッチが発生しにくい低荷重、低速回転数での研磨が望ましい。図4における研磨条件は、従来の研磨液を使用した場合も本発明の研磨液を使用した場合もともに、Low-k膜を研磨する際のスクラッチ発生を考慮して低荷重、低速回転としている。また、本発明の研磨方法に用いた研磨液によるLow-k膜の研磨ではスクラッチを無視すれば、研磨液流量、研磨荷重又は回転数を増やせば研磨速度が上がる。しかし、従来の研磨方法に用いた研磨液では研磨液流量、研磨圧又は回転数を増やしてもLow-k膜への研磨レートは上がらない。

【0020】

次に、上述のように研磨したウェハに対して、図2の洗浄装置を用いて薬液洗浄を行う。従来は研磨処理の後においても、この洗浄処理するウェハ上に露出しているLow-k膜表面はメチル基の存在により膜表面が疎水性になっていた。従って、組成の大部分を水が占める洗浄液は、Low-k膜表面ではじかれてしまう。そのために、従来の洗浄液を酸化膜をCMPした後の洗浄に使用すると、Low-k膜表面で洗浄液がはじかれて、洗浄液中に含まれている薬液の大部分が膜表面に接することなく流されるものと考えられる。従って、研磨後のLow-k膜表面を洗浄した後においても、残留異物の数が異常に多くなる。

【0021】

そこで本発明の研磨方法では、研磨後のウェハ表面を完全に乾燥させるのではなく、ウェハ表面に研磨液を残したまま、薬液による洗浄を行うようにした。研磨後のLow-k膜の表面は、研磨後においても残された研磨液によって親水性になったままになっている。この状態で洗浄することで薬液がLow-k膜表面に接することができ、異物を除去し易くなる。その他の洗浄液、洗浄装置と洗浄方法は従来と同じものを用いることができる。薬液での洗浄後、従来と同じ図3の純水での洗浄を行った。以上による研磨前と洗浄完了後に従来と同じ異物検査方法を用いて残留異物数の検査を行い、異物増加数を求めた結果を図5に示す。従来の研磨方法では、酸化膜を研磨後に酸化膜を洗浄した段階の異物数に比べ、Low-k膜を研磨後にLow-k膜を洗浄した段階の異物数が1000個以上増加する。しかし、本発明の研磨方法における同様の増加数は、いずれも50個以内であった。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】 従来の技術と、発明の実施の形態に係わるCMP研磨装置の側面図である。

【図2】 従来の技術と、発明の実施の形態に係わる薬液を用いる洗浄装置の斜視図である。

【図3】 従来の技術と、発明の実施の形態に係わる純水を用いる洗浄装置の斜視図である。

【図4】 従来の技術と発明の実施の形態に係わる被研磨膜に対する研磨レートの比較図である。

【図5】 従来の技術と発明の実施の形態に係わる被研磨膜に対する異物増加数の比較図である。

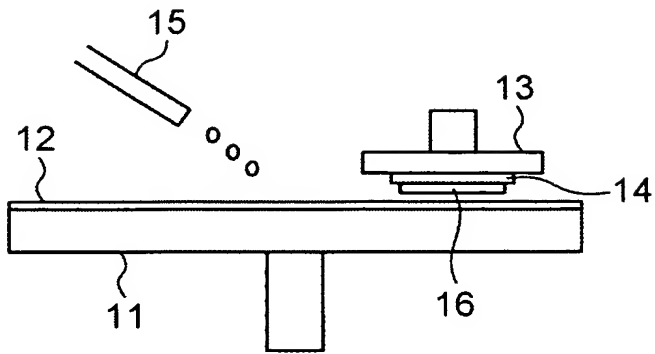
【符号の説明】

【0023】

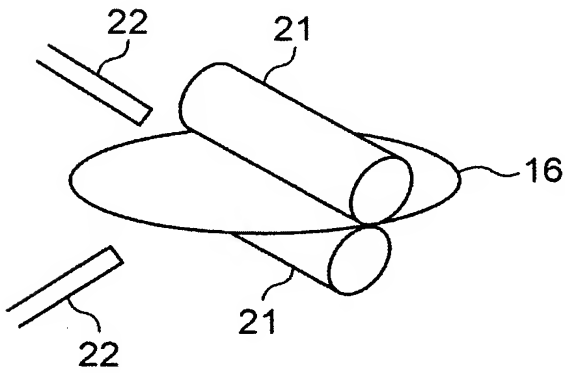
- 11 研磨用テーブル
- 12 研磨パッド
- 13 キャリア

- 1 4 ウェハ保持用パッド
- 1 5 ノズル
- 1 6 ウェハ
- 2 1 ブラシ
- 2 2 ノズル
- 3 1 ウェハ洗浄用テーブル
- 3 2 ノズル

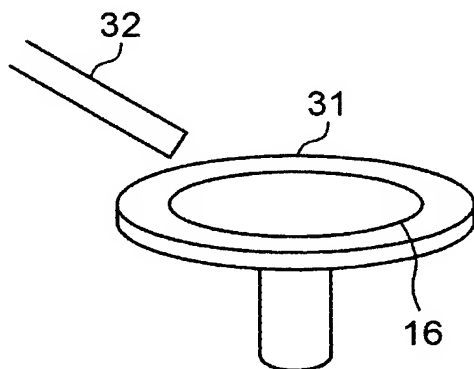
【書類名】 図面
【図 1】



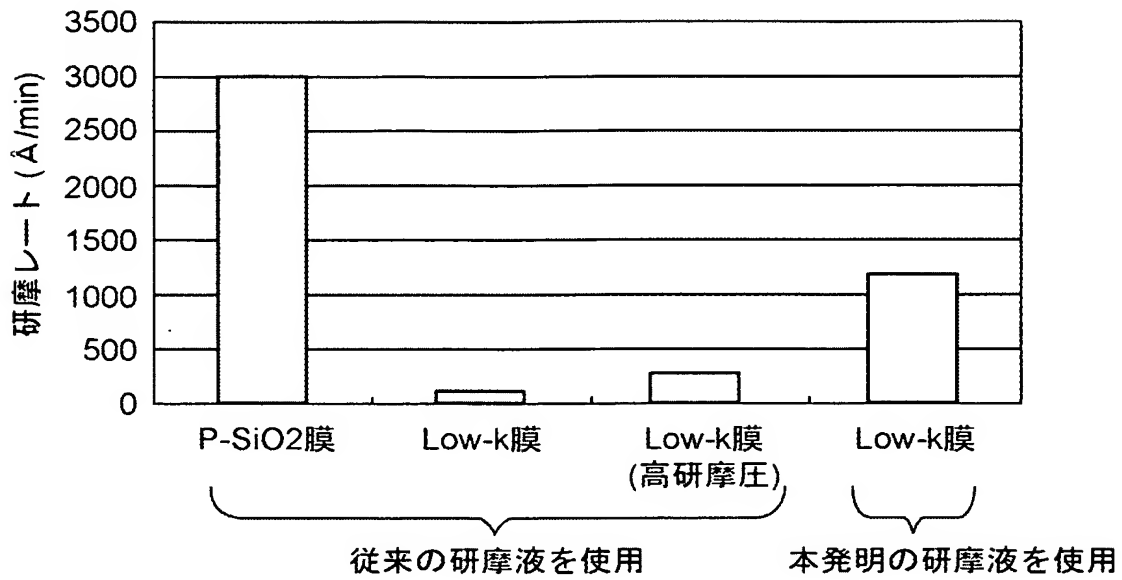
【図 2】



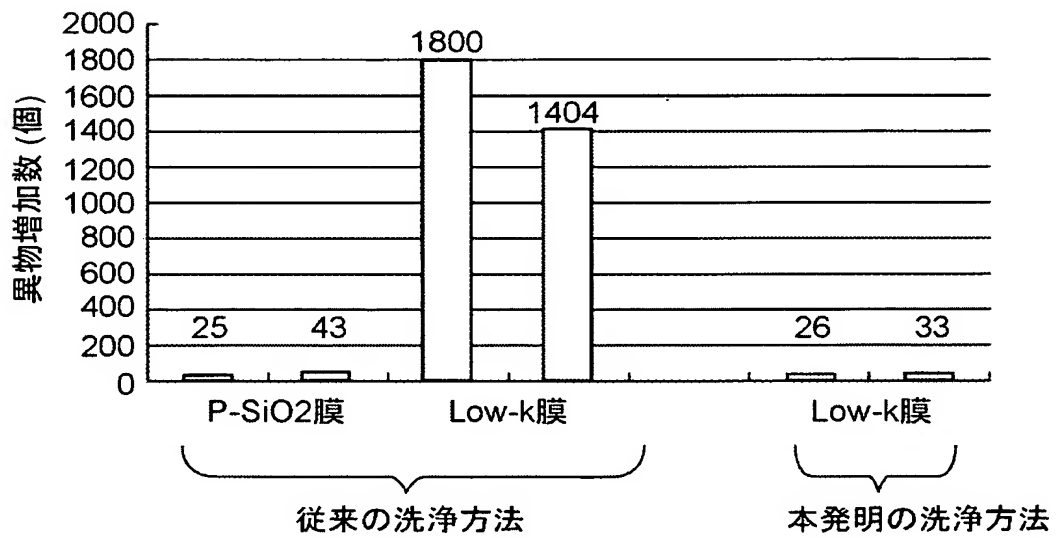
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化膜を研磨する際に用いていた研磨液でLow-k膜を研磨する場合に比べて、膜そのものの組成を分解することなくLow-k膜への研磨速度を向上すること。更に、Low-k膜を研磨した後の洗浄後の残留異物量を、酸化膜を研磨した後の洗浄後の残留異物量と同等以下にすること。

【解決手段】 本発明に係わる化学機械的研磨方法は、シリコンウェハ上に形成されてメチル基を含み誘電率3.0以下の低誘電率膜を、水酸基を含む研磨液を用いて研磨すること、更に研磨後に低誘電率膜の表面を完全に乾燥させることなく低誘電率膜の表面に研磨液を付着させたままシリコンウェハを洗浄することを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-403101
受付番号	50301986778
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年12月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年12月 2日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 4 0 3 1 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 2 0 6 2 9 3 1]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 1 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地

氏 名

N E C エレクトロニクス株式会社